

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-275356

⑪ Int.Cl.<sup>4</sup>

A 63 B 37/00  
37/06  
C 08 L 9/00

識別記号

庁内整理番号

L-2107-2C

⑬ 公開 昭和63年(1988)11月14日

LAY

6770-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 ソリッドゴルフボール

⑮ 特 願 昭62-109147

⑯ 出 願 昭62(1987)5月2日

⑰ 発 明 者 浜 田 明 彦 兵庫県加古川市平岡町山ノ上684-33 城の宮17A402  
⑰ 発 明 者 平 岡 秀 規 兵庫県神戸市東灘区本山北町1丁目9-12  
⑰ 発 明 者 中 村 吉 伸 兵庫県西宮市樋の口町1-1-23 住友ゴム工業株式会社  
甲武寮  
⑰ 発 明 者 大 鶴 宏 兵庫県明石市魚住町西岡501-23  
⑱ 出 願 人 住友ゴム工業株式会社 兵庫県神戸市中央区筒井町1丁目1番1号  
⑲ 代 理 人 弁理士 青 山 葆 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

ソリッドゴルフボール

2. 特許請求の範囲

1. 基材ゴム、共架橋剤および過酸化物を含有するゴム組成物から形成された弾性部分を少なくとも一部に有するソリッドゴルフボールにおいて、該基材ゴムがムーニー粘度[ML<sub>1+2</sub>(100℃)]45以上、90以下であって、シス-1,4結合を少なくとも80%以上有するポリブタジエンゴムを少なくとも40重量%以上含有することを特徴とするソリッドゴルフボール。

2. ポリブタジエンゴムが数平均分子量( $\overline{M}_n$ )と重量平均分子量( $\overline{M}_w$ )との比( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ )4.0~8.0を有する第1項記載のソリッドゴルフボール。

3. ポリブタジエンゴムのムーニー粘度が50~70である第1項記載のソリッドゴルフボール。

4. 基材ゴムがポリブタジエンゴムとその他のジエン系ゴムの混合物である第1項記載のソリ

ッドゴルフボール。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新鋭なソリッドゴルフボールに関する。

(従来の技術およびその問題点)

ソリッドゴルフボールとは、糸ゴム弾性体を中心に巻きつけた、いわゆる、糸巻きボールでないものを総称し、完全一体成形のワンピースゴルフボールとソリッドコアとカバーから成るソリッドゴルフボール(ソリッドコアが一体成形の場合は、ツーピースゴルフボール、ソリッドコアが中心コアと、これを被覆する1または2以上のコアとからなるマルチピースソリッドゴルフボール)を含む。これらのソリッドゴルフボールは、ゴム組成物を加硫成型して得られる弾性部分をその一部(ソリッドコア)または全部(ワンピースゴルフボール)に有している。弾性部分を形成するためのゴム組成物中には、ポリブタジエンゴムなどの基材ゴムに不飽和カルボン酸の金属塩等の不飽和結合を有するモノマーが共架橋剤とし

て配合されている。この共架橋剤は、過酸化物質系の重合開始剤の作用によってポリブタジエン主鎖にグラフトまたは架橋し、ポリブタジエンとモノマーによる三次元架橋重合体を形成し、ゴルフボールに適度の硬さと、良好な反撥および耐久性を付与するものと考えられる。このようにして得られたソリッドゴルフボールは、それ自体かなり優れた性能を有するが、より優れた反撥係数および耐久性をもつものが要請されている。従来、共架橋剤、過酸化物質、加硫温度等で反撥係数および耐久性の改良が種々試みられてきたが、充分満足すべきものは得られていない。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は、ソリッドゴルフボールの反撥、耐久性の改良を同時に達成すべく、材料面からの検討を行った。特に、基材ゴルフボールとして使用されるポリブタジエンゴムに着目し、種々のポリブタジエンゴムでソリッドゴルフボールを試作し、反撥係数と繰り返し打撃による耐久性との測定を実施し、鋭意検討を重ねた結果、現在、一般的に

本発明におけるソリッドゴルフボールは、基材ゴムにシス-1,4結合を少なくとも80%以上、好ましくは95%以上含有し、そのムーニー粘度 $[ML_{1+10}(100^{\circ}C)]$ が45以上、90以下好ましくは50~70の範囲にあるポリブタジエンゴムを主成分として用いることが必要である。ポリブタジエンゴムのムーニー粘度は45以上でポリブタジエンゴムの性能が最も効果的に発揮され、45未満では効果が弱く、90を超えると配合剤等の混練分散性が悪くなり充分な改良効果が得られない場合がある。ポリブタジエンゴムは加工性の点から分子量分布がある程度広く、数平均分子量 $(\overline{M}_n)$ と重量平均分子量 $(\overline{M}_w)$ の比で表わされる分子量分布の指数 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ が4.0~8.0の範囲であることが好ましい。4.0より小さいと加工性が悪く、8.0より大きいと加工性はよいが性能面で劣る。基材ゴムには上記特定のポリブタジエンゴム以外に通常のポリブタジエンゴム、他のジエン系ゴルフボール、例えばスチレンブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、天然ゴム等を配合

使用されているムーニー粘度が35~45のハイシスポリブタジエンゴムに比べ、より高分子量でムーニー粘度が45以上、好ましくは50~70の範囲にあるハイシスポリブタジエンゴムが同一の硬度においてゴルフボールの反撥並びに耐久性を著しく改良しうることを見出した。ハイシスポリブタジエンゴムのムーニー粘度が高くなると、配合時の混練性、配合組成物の予備成型性などの加工性が悪くなり、ゴルフボールの品質安定性が損なわれる傾向にあるが、本発明者らは、ポリブタジエンゴムの数平均分子量 $\overline{M}_n$ と重量平均分子量 $\overline{M}_w$ の比で表わされる分子量分布の指数 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ が4.0~8.0の範囲にあると、ムーニー粘度の高いゴムを用いても加工性がほとんど低下せず、性能改良も同時に達成しうることを見出した。

従って、本発明者らは、上述した特性のポリブタジエンゴムをソリッドゴルフボールの基材ゴムとすることにより、反撥、耐久性に優れたゴルフボールを容易に製造しうることを知見し、本発明を完成するに至った。

することもできるが、これらの量は、基材ゴム中の60重量%以下であることが好ましい。

本発明において、共架橋剤としては不飽和カルボン酸および/またはその金属塩が通常使用される。不飽和カルボン酸、その金属塩としては、アクリル酸、メタクリル酸、これらの2価金属塩(例えば、亜鉛塩)等が挙げられ、これらの1種または2種以上が用いられる。共架橋剤配合量は基材ゴルフボール100重量部に対して15~60重量部とすることが好ましい。

過酸化物質としてはジクミルパーオキシドや1-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-1-ブチルパーオキシドのような有機過酸化物質が例示されるが、特に好ましいものはジクミルパーオキシドである。過酸化物質の配合量は基材ゴム100重量部に対して通常0.5~9.0重量部、好ましくは1.0~2.5重量部である。

ゴルフボールはJIS S-7005-1955の規格値、即ち、直径42.67mm以上(ラージサイズ)、41.15mm以上(スモールサイズ)で4

5.9g以下が定められており、ボールの比重は必然的に定められる。従って、これらの値を満足するために、通常充填剤がゴム組成物中に添加される。充填剤の例としては、硫酸バリウム、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、含水珪酸等が例示される。また、必要に応じ老化防止剤等の添加剤を添加し、ゴルフボールの性能を改良してもよい。

本発明のゴム組成物は上記成分をロールやニーダーを用いて混練して得られる。混練の時間や温度等は通常用いられている範囲で決定される。

ソリッドゴルフボールは上記ゴム組成物を所定の型内で加硫成形することにより得られたゴム質部分をその一部ないし全部とするものである。必要により架橋されたゴム質部分に樹脂等のカバーを被せてもよい。加硫は通常140~170℃の温度で20~40分行なわれる。

(発明の効果)

本発明で得られるソリッドゴルフボールは、基材ゴムとして、通常のムーニー粘度のブタジエンゴムを使用した場合に比べ、著しく優れた反発性

能および疲労耐久性を示す。また、ムーニー粘度の上昇に伴う加工性の悪さはポリブタジエンゴムの数平均分子量および重量平均分子量の比を調整することにより、改善される。

(實施例)

本発明を実施例により更に詳細に説明する。但し、本発明はこれら実施例には限定されない。

実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 3

本実施例に用いたポリブタジエンゴムの商品名、販売会社および特性を表-1に示す。

品名	A	B	C	D	E	F	G
ブテン100%		*1	K-1	K-2	BR-11	クペポール BR-100	ユーロ フレン H-シス
製造メーカー	グッド イキニ ケミカル	日本 合成ゴム	バイエル	バイエル	日本 合成ゴム	宇都駒産	エニケム
ムーニー粘度 100°C(100°C)	55	60	55	62	43	40	42
ミクロ粘度							
シス1,4(%)	96	96	95.5	96	96	96	96
1,3,21,4(%)	2.5	2	3	2.5	2	2	2
ビニル(%)	1.5	2	1.5	1.5	2	2	2
平均分子量							
$\overline{M}_n$	$12.5 \times 10^4$	$15 \times 10^4$	$13 \times 10^4$	$18 \times 10^4$	$9.8 \times 10^4$	$9.7 \times 10^4$	$9.9 \times 10^4$
$\overline{M}_w$	$75 \times 10^4$	$75 \times 10^4$	$74 \times 10^4$	$68.5 \times 10^4$	$47 \times 10^4$	$41 \times 10^4$	$78 \times 10^4$
分布 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$	6.0	5.0	5.7	2.8	4.8	4.5	8.5

- 11) 試作品、重合方法は日一1と同じであるがより高重合度、高ムーニー粘度のフタジエンゴム
- 12) 測定方法はJIS K 6300に準拠
- 13) 永外製スベクテル、モレロ法による
- 14) C.P.C. (ゲルパル・エーリョクシクログラム)による。THF溶液40℃。分子量はポリスチレン換算

表-1の各種ポリブタジエンゴム、アクリル酸亜鉛、酸化亜鉛およびジクミルパーオキシaidからなる組成物を表-2に示す処方によりロールを用いて混練し、145℃で40分間加圧成形して直径約38.5mmのソリッドコアを得た。次に、このソリッドコアにアイオノマー樹脂(ハイミラン1707)100重量部および酸化チタン2重量部の組成のカバーを被覆してラージサイズゴルフボールを得た。これらのゴルフボールについてコンプレッション、反発係数、疲労耐久性を測定した。結果を表-2に示す。

表-2

	実施例							比較例						
	1		2		3		4		1		2		3	
	100		100		100		100		100					
シリコン	ア													
フタジエン	シ													
エングラム	エン													
メタクリル酸	シ													
酸化亜鉛	ミ													
ジクミル	ル													
パーオキサイド	ア													
老化防止剤	(1)													
ロール混練性	(2)													
コンプレッション	(3)													
反撥係数	(4)													
耐久性(指数)	(5)													
ボール特性														
シリコン		31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31
フタジエン		22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22
エングラム		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
メタクリル酸		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
酸化亜鉛		103	104	103	105	103	105	103	105	103	102	102	102	102
ジクミル		0.792	0.795	0.792	0.794	0.792	0.794	0.792	0.794	0.782	0.781	0.780	0.780	0.780
パーオキサイド		120	130	120	125	100	125	100	125	100	100	97	97	97

実施例5~8および比較例4~6

表-3に示す処方により、組成物をニーダーおよびロールで混練し、170℃で、25分間加圧成形し、一体成形のラージサイズゴルフボールを得た。これらのゴルフボールにつき、表-2のツーピースソリッドゴルフボールの場合と同様の方法で、コンプレッション反撥係数、疲労耐久性を測定した。結果を表-3に示す。

表-3

	実 施 例							比 較 例		
	5	6	7	8	4	5	6			
シリコン	100									
フタジエン		100								
エングラム			100							
メタクリル酸				100						
酸化亜鉛					100					
ジクミル						100				
パーオキサイド							100			
老化防止剤										
ロール混練性										
コンプレッション										
反撥係数										
耐久性(指数)										
ボール特性										
シリコン	25	25	25	25	25	25	25			
フタジエン	25	25	25	25	25	25	25			
エングラム	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0			
メタクリル酸	92	92	90	91	90	90	88			
酸化亜鉛	0.715	0.720	0.715	0.718	0.705	0.706	0.698			
ジクミル	118	125	118	123	100	100	95			

(1) 古高製薬製：ロシノックス425。

(2) ロール混練性：ロール巻付状態、配合剤

の分散性、シート生地の変面肌を総合的に評価。

良：巻付き、分散、シート生地の肌がいずれも問題ない水準にある。

可：巻付きが悪く、シート生地肌もかなり荒れているが、分散は問題のない水準にある。

不良：ロール巻付き、シート生地肌が悪く、配合剤の分散も悪い。

(3) PGA：PGA表示によるコンプレッション。

(4) 反撥係数：ボールに198.4gの金属円筒物を45m/sの速度で衝突させたときのボールの速度より算出(測定温度23℃)。

(5) 耐久性指数：ボールを45m/sの速度で衝撃板に繰り返し衝突させ、ボールが破壊するまでの衝突回数を、比較例1を100とした指数。

手統補正書

特許庁長官 殿 昭和 63 年 1 月 26 日

1. 事件の表示  
昭和62年特許願第 109147号

## 2 發明の名称

ソリッドゴルフボール

### 3. 随正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 兵庫県神戸市中央区筒井町1丁目1番1号

名称 スリヤ 住友ゴム ロウヤ 工業株式会社

代表者 <sup>カヅヲ</sup> 桂 <sup>ノブ</sup> 田 <sup>シゲ</sup> 銀 <sup>タカ</sup> 興

#### 4. 代理人

住所 〒540 大阪府大阪市東区城見2丁目1番61号

7/121 MIDタワー内 電話(06)949-1261

氏名 井理士(6214)青 山 強(ほか 名)

## 5. 補正命令の日付 自発

## 6. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## 7. 補正の内容

(1) 明細書第 8 頁下から第 9 行、「実施例 1 ~ 4」

とあるを「実施例 1 ～ 5」に訂正する。

(2) 明細書第9頁の表-1を別紙1の通り訂正する。

(3) 明細書第11頁の表-2を別紙Ⅱの通り訂正する。

(4) 明細書第 13 頁第 1 行、「実施例 5～8」とあるを「実施例 6～10」に訂正する。

(5) 明細書第14頁の表-3を別紙Ⅲの通り訂正する。

以上

品名	A	B	C	D	E	F	G	H
アテン(10)	※1	ア7CB33	ア7CB32	BR-II	ウベポール	ユニロ	ユニロ	※1
イキヤ	日本	バイエル	バイエル	日本	UR-100	アレン	アレン	※1
ア2	合成ゴム	合成ゴム	バイエル	合成ゴム	宇都宮製	エニケム	エニケム	※1
ムーニー試験	55	80	55	82	40	42	42	75
ML-100 (100°C)								
ミクロ構造								
シス1.4(%)	98	98	95.5	98	98	98	98	98
トランス1.4(%)	2	2	4	2.5	2	2	2	2.5
ビニル(%)	1.5	2	1.5	1.5	2	2	2	1.5
平均分子量	12.5×10 <sup>4</sup>	15×10 <sup>4</sup>	12×10 <sup>4</sup>	13×10 <sup>4</sup>	9.2×10 <sup>4</sup>	9.7×10 <sup>4</sup>	9.0×10 <sup>4</sup>	21.0×10 <sup>4</sup>
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	75×10 <sup>4</sup>	75×10 <sup>4</sup>	74×10 <sup>4</sup>	68.5×10 <sup>4</sup>	47×10 <sup>4</sup>	44×10 <sup>4</sup>	70×10 <sup>4</sup>	85.1×10 <sup>4</sup>
分布	6.0	5.0	5.7	3.8	4.8	4.5	8.5	4.1

41 以作品、重合方法はBR-11と同じであるがより重合度、高ムーニー粘度の

アタリエンゾム

42 測定方法は JIS K 6380 に準拠。

好 界 最 校 ス ベ ク ト ム、モ シ ロ 店 に よ る。

14

北方國は水戸へ、さへ侵す。

[illegible]

表-3

		実 測 例						比 較 例					
		6	7	8	9	10	4	5	6				
ソ リ ア フ コ ア	ア	100											
	タ		100										
	シ			100									
	エ				100								
	ン						100						
	ゴ							100					
	フ								100				
	コ									100			
	ア										100		
	イ											100	
配 合	メタクリル酸	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	酸化亜鉛	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	ジクミル	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	パーオキサイド	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ロータ混練性		良	良	良	可	可	良	可	良	良	良	良	良
ゼー ル 特 性	コンプレッション	92	92	90	93	93	90	90	88				
	反潤滑性	0.716	0.720	0.715	0.718	0.720	0.705	0.706	0.698				
	耐久性(回数)	118	125	118	123	123	100	100	95				